

УДК 378.65.011.56

С. І. БУХКАЛО**СИНЕРГЕТИЧНІ МОДЕЛІ ДЛЯ ЕКОЛОГІЧНОБЕЗПЕЧНИХ ПРОЦЕСІВ
ІДЕНТИФІКАЦІЇ-КЛАСИФІКАЦІЇ ВТОРИННИХ ПОЛІМЕРІВ**

В статті наведені можливості вирішення деяких задач у межах підвищення ефективності використання твердих побутових відходів та відходів різних галузей промисловості на комплексному підприємстві, яке може забезпечувати усі свої енергетичні потреби самостійно. Дослідження спрямовані на вивчення таких питань як організація збирання і транспортування відходів, їх ідентифікація та методи контролю якості; вибір науково-обґрунтованих методів переробки та утилізації полімерів як частки твердих побутових відходів; розробка необхідних технологічних схем та обладнання для переробки відходів; вибір підприємств для утилізації полімерів і виду енергетичних ресурсів для реалізації цих проектних рішень. Можливості рециклінгу представлена для комплексних проектів студентів на прикладах переробки поліетиленової плівки методами хімічного зпінювання, введенням перекису дикумила або різновидів речовин для модифікації властивостей вторинного поліетилену.

Ключові слова: комплексні енерготехнології, тара та пакування, екологічна безпека, науково-обґрунтовані методи, переробка та утилізація.

С. И. БУХКАЛО**СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ
ИДЕНТИФИКАЦИИ-КЛАСИФИКАЦИИ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

В статье приведены возможности решения некоторых задач с целью повышения эффективности использования твердых бытовых отходов и отходов различных отраслей промышленности на комплексном предприятии, которое может обеспечивать все свои энергетические потребности самостоятельно. Для решения поставленных задач выбраны синергетические модели экологически безопасных процессов идентификации-классификации вторичных полимеров. Исследования направлены на изучение таких вопросов, как организация сбора и транспортировки отходов, их идентификация и методы контроля качества; выбор научно-обоснованных методов переработки и утилизации полимеров как части твердых бытовых отходов; разработка необходимых технологических схем и оборудования для переработки отходов; выбор предприятий для утилизации полимеров и вида энергетических ресурсов для реализации этих проектных решений.

Ключевые слова: комплексные энерготехнологии, тара и упаковка, экологическая безопасность, научно-обоснованные методы, переработка и утилизация.

S. I. BUKHALO**SYNERGETIC MODELS FOR ENVIRONMENTALLY SAFE PROCESSES OF IDENTIFICATION-
CLASIFICATION OF SECONDARY POLYMERS**

The materials are presented the possibilities of solving problems of improving the use of wastes of different industries on a complex enterprise that can provide all its energy needs alone. The problem of wastes utilization and recycling is present as complex research and analysis of energy- and resource saving processes for treatment of polymer wastes of various origin. The investigation are focused in researching such problems as organization of waste collection, transportation and identification of wastes according to adapted polymers classification; selection of scientific based methods of wastes to be utilized or recycled; the development of appropriated process flow sheets and choice of modifications additives and equipment for polymers waste recycling. The recycling technic is demonstrated on examples of recycling the polyethylene film by chemical foaming and injection moulding methods. The choice of appropriate plants with selected energy resources is very important for projects realization.

Keywords: integrated energy technologies, packaging, evidence-based methods, ecological safety, wastes recycling-modification.

Вступ. Сучасні негативні екологічні зміни в світі та українській державі ставлять нові завдання утилізації твердих побутових відходів (ТПВ). Цьому питанню у всіх країнах з розвиненим виробництвом і споживанням різновидів полімерів приділяється велика увага [1–12]. Найбільша частка виробляється й споживання полімерів належить поліолефінам [1–4], особливо поліетилену. З широко розповсюджених методів утилізації полімерної частки ТПВ (яка на сьогодні тільки частково виділяється у деяких країнах, що усвідомлюють її небезпеку) відходів найбільш перспективним є напрям одержання й переробки різновидів вторинної сировини з відходів. На основі вивчення властивостей відходів різного походження, їхнього складу й можливості організованого збору [2, 5] можливо розширити сировинну базу для виробництва виробів з поліетилену й підвищити ефективність його використання в народному господарстві [4–8]. А це, в

свою чергу, потребує вирішення інноваційних проблем щодо розвитку наукового підґрунтя і практичних аспектів управління синергетичним екологічнобезпечним процесом, перш за все, ідентифікації-класифікації полімерної частки ТПВ на стадії її утворення, збирання та зберігання.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Процес автоокислення вуглеводнів представлений у загальному вигляді без зв'язку з особливостями експлуатації полімерних виробів у натурних умовах за думкою багатьох авторів характеризується трьома стадіями: періодом індукції, якій відповідає стадія зародження ланцюгів; періодом, прискорення, якому відповідають стадії росту ланцюгів; періодом сповільнення, що відповідає стадії обриву ланцюгів [11, 15].

© Бухкало С.І., 2018

Відповідно до зміни властивостей полімеру, підрозділяють ці процеси на агрегативні, пов'язані із процесами зшивки, і деструктивні, пов'язані з розпадом макромолекул на більше дрібні фрагменти [66, 68]. Основою екологічної безпеки у технологіях поводження з полімерними відходами, на наш погляд, є створення нової ефективної науково-обґрунтованої, маловідходної або безвідходної технології утилізації, котра дозволяє одержувати цільові продукти для хімічної промисловості та енергоносії, а з системи мають виводитися тільки продукти, що складають біосферу. Такі інноваційні технології дозволять вирішувати два взаємозалежні завдання: 1) екологічна безпека утилізації частини ТПВ з урахуванням ресурсо- і енергозбереження, і 2) економічна доцільність, з урахуванням соціальної ефективності, що дозволяє інтенсивно розвивати галузі промисловості.

Метою представленого у статті наукового дослідження є підвищення конкурентоспроможності у сфері поводження з ТПВ на світовому ринку шляхом розробки та впровадження інноваційних синергетичних моделей, методів, механізмів, технологій, обладнання й технології управління проектами та програмами її гармонізації у світовий освітній процес. Першим кроком оцінки ризику ідентифікації-класифікації полімерної частки ТПВ є виявлення найбільш серйозних джерел небезпеки (факторів ризику) та їх ранжування з метою визначення реальної загрози для людини та навколишнього середовища. Для ідентифікації небезпеки важливі прийоми апробації, відбору, моделювання поведінки різних хімічних сполук у середовищі, моніторингу та діагностики. При цьому першим постає питання – що являє собою ця небезпека. Причини небезпеки поводження з ТПВ варто шукати не тільки на мікро-, а й на макрорівні, аналізуючи весь комплекс протиріч, які виникають у народному господарстві та пов'язані з глибокою кризою в економіці, що супроводжується кризою практично в усіх сферах життя суспільства. Аналіз

ризиків в екології включає такі етапи дослідження, наприклад, 1) вивчення ефектів впливу різних факторів на навколишнє середовище, що полягає в аналізі реакцій організмів, популяцій, екологічних систем на численні взаємодії у різних середовищах і наслідків від цієї взаємодії (хвороби, смерть окремих організмів, популяцій, екосистем); 2) кількісна оцінка ризику (етап математичного моделювання), яка є ймовірною характеристикою тієї загрози, що виникає для навколишнього середовища при можливих антропогенних забрудненнях; 3) математичне моделювання екологічних процесів і систем з метою аналізу ризику [15]. При оцінці екологічного ризику необхідно мати на увазі, що основою екологічних систем є термодинамічні структури, які можуть утворюватися та зберігатися без порушення другого закону термодинаміки [17]. Структура, функції та еволюція екосистем, що вміщують хімічні сполуки, залежать від обміну речовин та енергії з навколишнім середовищем, а також від зв'язків між процесами, які збільшують або зменшують ентропію всередині даної екосистеми [15]. При незворотних процесах характеристика будь-якої структури залежить від певних умов, а їх розвиток відбувається якісними стрибками (фазовими переходами), які відповідають проходженню певних порогових значень [15]. Зростанню локальної ентропії сприяють і хімічні перетворення речовин, причому швидкість процесів є нелінійною функцією. Очевидно, що для побудови математичних моделей оцінки ризику екологічних систем, необхідно ввести нелінійність і досліджувати їх на основі базових характеристик: ієрархічність, нелінійність, відкритість, нерівноважність, управління ризиком і т.п. На цьому етапі також визначаються еколого-економічні позиції допустимих навантажень на область, регіон з урахуванням економічних аспектів, у тому числі співвідношень витрати-вигода. Особливість цього етапу з точки зору класифікації-ідентифікації полімерної частки ТПВ має велику різноманітність (табл. 1 та 2).

Таблиця 1 – Класифікація-ідентифікація полімерної частки ТПВ

Спеціальні показники в межах конкретного класу полімерної частки ТПВ	
1	Визначення вузькоспеціальних критеріїв організації збору та ідентифікації за маркуванням
2	Визначення вузькоспеціальних властивостей різновидів полімерів після завершення процесу експлуатації
3	Визначення нових властивостей вторинних полімерів після завершення процесів експлуатації
4	Визначення нових методів контролю властивостей полімерів після завершення процесів експлуатації
5	Визначення синергетичних процесів для вторинних полімерів багаторазової переробки
6	Визначення синергетичних процесів для вторинних полімерів утилізації-модифікації
7	Визначення синергетичних процесів для вторинних полімерів з введеними добавками-поліпшувачами
8	Визначення синергетичних процесів для вторинних полімерів різновидів спінування
9	Визначення синергетичних процесів для вторинних полімерів з суміші полімерів
10	Визначення синергетичних процесів для вторинних полімерів з реактопластів
11	Визначення синергетичних процесів для вторинних полімерів з полімерної тари та пакування
12	Визначення синергетичних процесів для вторинних полімерів у якості енергоресурсів
13	Вибір науково-обґрунтованих актуальних синергетичних напрямків та методів для регіонів України
14	Визначення граничних умов моделювання та оптимізації вищевказаних синергетичних процесів
15	Визначення ефективності проектів

Таблиця 2 – Класифікація-ідентифікація полімерної частки ТПВ

Універсальні додаткові показники для різновидів полімерної частки ТПВ	
1	Вузькоспеціальні міжгалузеві зв'язки за цільовими функціями
2	Визначення структурних змін полімерів після процесів експлуатації
3	Визначення нових реологічних властивостей полімерів після процесів експлуатації
4	Визначення нових фізико-хімічних властивостей полімерів після процесів експлуатації
5	Визначення нових фізико-механічних властивостей полімерів після процесів експлуатації
6	Визначення нових теплофізичних властивостей полімерів після процесів експлуатації
7	Визначення критеріїв оцінювання нових властивостей полімерів після процесів експлуатації
8	Визначення асортименту вторинних полімерів у якості сировини переробної галузі
9	Екологічна безпека для нових сировинних та енергоресурсів
10	Менеджмент взаємозв'язків галузей синергетичних напрямків та методів для України
11	Маркетинг взаємозв'язків галузей синергетичних напрямків та методів для України
12	Соціальні взаємозв'язки синергетичних напрямків та методів для України
13	Комунікативні взаємозв'язки залежно від факторів розвитку регіонів
14	Громадські та життєві функції вторинної сировини регіонів і т.д.

Нами також розроблено наукове підґрунтя стратегії, еволюції та розвитку взаємозв'язків синергетичних процесів утилізації-модифікації, полімерної частки ТПВ з урахуванням стадії ідентифікації-класифікації, проаналізовані отримані нами результати експериментальних [1, 4, 5]

досліджень особливостей експлуатації полімерної тари та пакування, визначено характеристики усіх складових ідентифікації-класифікації цих процесів: зміна їх структури, властивостей, можлива дії на організм людини, подальша утилізація-модифікація і т.і. (рис. 1).



Рис. 1 – Загальна функціональна схема критеріїв впливу у комплексному проєкті

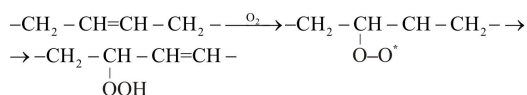
Об'єкт дослідження – процеси ідентифікації-класифікації та утилізації-модифікації полімерної частки твердих побутових відходів (ТПВ), управління проектами й програмами комплексних технологій з утилізації ТПВ.

Предмет дослідження – фізико-хімічні, фізико-механічні, структурні та інші механізми наукового обґрунтування моделей та методів, а також забезпечення управління комплексними проектами та програмами гармонізації у світовий освітній процес.

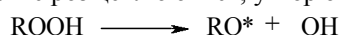
Викладання основного матеріалу досліджень.

Проблема синергетичної стабілізації властивостей вторинних полімерів є складною та багатоплановою, що вимагає урахування множин факторів (табл. 1 та 2). Теоретичні та практичні розробки сьогодення дозволяють розробити ефективні методи комплексної стабілізації різних класів полімерів. При цьому оцінку ефективності синергетичної утилізації-модифікації здійснюють не тільки за активністю в хімічних реакціях окиснювання при експлуатації, але і по реологічним, теплофізичним, фізико-механічним та іншим експлуатаційним факторам. Перш за все треба відмітити: процеси зародження ланцюгів окиснення пов'язані з виникненням радикалів, тут є наступні можливості описані у різних роботах дослідників, що потребують розв'язання для ідентифікації-класифікації процесів експлуатації, наприклад, поліолефінів та описані нами з метою дослідження та наукового обґрунтування синергетичних процесів для полімерної частки ТПВ [11, 15]:

1. Приєднання молекул кисню в місці подвійного зв'язку наступний розклад з утворенням гідроперекису:



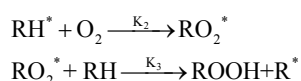
гідроперекис розщеплюючись, утворює:



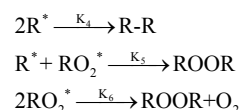
2. Фотоініціювання або поглинання кванта світла атомом водню у третинного вуглецевого атома, з наступним відщипленням атома водню:



3. Термічне ініціювання, пов'язане з термічним розривом зв'язку C–C або C–H. Наявність ненасичених груп у молекулах поліетилену значно прискорює утворення первинних радикалів. Термічне ініціювання вимагає значного розігріву. Утворення радикалів R, або RO₂ відбувається з константою швидкості K₁, далі відбувається ріст ланцюга:

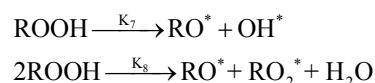


а обрив ланцюга відбувається по одній з наступних реакцій:

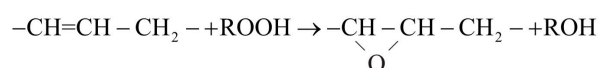


Приєднання кисню до радикала R відбувається надзвичайно швидко, майже з нульовою енергією активації. Радикал RO₂ значно менш активний, про це можна судити за часом напівперетворення цих радикалів для R – 10⁻⁸ с і для RO₂ – 10⁻² с [71]. Тому при надлишку кисню [RO₂] >> [R] обрив ланцюга

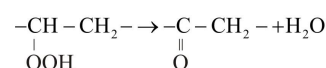
відбувається майже винятково по реакції (6). У результаті мономолекулярного або бімолекулярного розкладу гідроперекису відбувається вторинне утворення радикалів:



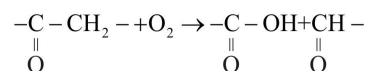
Ці вторинні радикали вступають у реакції росту ланцюга, що приводить до прискорення процесу. У реакціях граничних вуглеводнів імовірність атаки однакова йдучи всіх метиленових груп, тоді як в олефінах окисляються переважно метиленові групи, що перебувають в α- положенні до подвійного зв'язку [11, 9, 12, 15]. Гідроперекиси термічно нестійкі й при нагріванні можуть розкладатися не по ланцюговому, а по звичайному молекулярному механізму з утворенням стабільних кисневих з'єднань. Прикладом може служити взаємодія гідроперекису з подвійним зв'язком [11, 15]:



Утворення карбонільних груп можливо в реакціях:



при подальшому окислюванні карбонільні з'єднання можуть переходити в карбоксильні:



Всі ці реакції пов'язані з розривом ланцюгів і відносяться до деструктивних процесів, але поряд з ними відбуваються агрегативні процеси, у них приймають участь подвійні зв'язки паралельних ланцюгів, а також імовірні ланцюгові реакції одночасно у двох і більше точках макромолекули. У результаті процесу зшивки утворюються просторовозшиті структури. Можна припустити, що в процесах старіння при дії кисню й світла зшивка відбувається переважно шляхом утворення кисневих містків між розгалуженими ланцюгами. Ці містки можуть бути перекісними, ефірними й складноефірними (табл. 1).

Розвиток всіх окисних процесів відбувається з поверхні, впровадження кисню вглиб матеріалу визначається швидкістю дифузії кисню в полімери. Наявність у поверхневому шарі поліетилену або інших поліолефінів речовин, що легко вступають у взаємодію з радикалами, перешкоджає розвитку ланцюгових реакцій.

Але визначені деякі можливості окремих хімічних реакцій різними дослідниками не представляють можливим виявити навіть які з кисневмісних груп відповідальні за зміну структури й властивостей вторинного поліетилену залежно від строків експлуатації, тобто науково обґрунтувати у цілому механізми змін. Викладені дані дають неповні відомості про механізм фото- і термоокислювальної деструкції поліетилену. Велике значення має

визначення типу функціональних груп, що відповідають за визначену тривалість експлуатації і їхнє подальше перетворення. Нами не тільки показано, а й доведено різновидами наукових досліджень що окислювання поліетилену відбувається переважно в аморфній фазі полімеру (табл. 3 та 4), а зміна фізико-механічних властивостей відповідає характеру структурно-хімічних перетворень при фотоокислюванні у натурних умовах експлуатації. Експериментально обґрунтована можливість прогнозування терміну служби плівок з поліетилену й вторинного поліетилену. Це дає можливість виявити характер зшивки, але не є достатнім для вибору методу синергетичної хімічної модифікації.

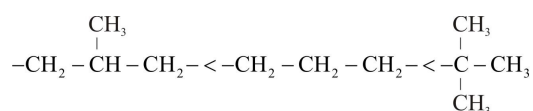
Таблиця 3 – Зміна кількості фізико-хімічних та структурних властивостей поліетиленової плівки у процесі експлуатації

Час експлуатації, діб	Кількість киснеутримуючих груп, %				Вміст геліфракції, %
	Гідроксильних	Карбоксильних	Складноэфірних	Сума	
0	0	0	0	0	0,35
30 лето	0,215	0,152	0,570	0,937	32,9
62 лето	0,194	0,306	1,530	2,030	35,3
97 лето	0,286	1,076	0,870	2,232	36,7
128 лето	0,443	1,150	0,190	1,780	34,8
30 осень	0,240	1,060	0,050	0,350	11,6
60 осень	0,250	0,080	0,400	0,370	14,5
90 осень	0,260	0,250	0,120	0,600	17,8

Таблиця 4. Зміна кількості ненасичених груп та молекулярної маси в поліетиленовій плівці у процесі експлуатації

Час експлуатації, діб	Вміст ненасичених груп на 100 атомів вуглецю					Молекулярна маса $\times 10^{-3}$
	Вінільна	Вініліденова	Трансвініленова	Підсумок	Метильна	
0	0,0142	0,0974	0,0113	0,1230	5,6720	46
30 літо	0,0192	0,0620	0,0125	0,0940	5,0910	44
62 літо	0,0583	0,0558	0,0290	0,1430	4,5210	43
128 літо	0,1385	0,0400	0,0300	0,2085	3,6980	18
30 осінь	0,0164	0,0769	0,0154	0,1087	4,9520	45
90 осінь	0,0111	0,0636	0,0145	0,0892	4,9630	43

Показано авторами, що третинний атом водню легше всього реагує з радикалом. Тому відносна стійкість полімерів поліетиленового ряду може бути оцінена в такий спосіб [11, 12, 15]:



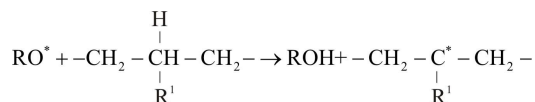
тобто найменш стійкий третинний водень.

Аналіз ряду досліджень [85, 88] показав, що адсорбція кисню відбувається в неупорядкованих областях поверхневого шару, а дифузія кисню відбувається також через неупорядковані області. Це підтверджується порівнянням поглинання кисню зразками поліетилену з різним ступенем кристалічності. Так, підвищення кристалічності з 90 до 98 % знижує поглинання кисню при температурі 100 °C за 1000 годин з 35 до 18 мл/г. Однак, при

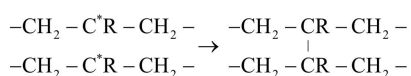
температурі 140 °C швидкість окислювання й ефективність стабілізуючої дії фенолів і ароматичних амінів не залежить від морфологічних особливостей зразків. На думку деяких авторів, це пов'язане з тим, що поблизу цієї температури відбувається повне руйнування надмолекулярної організації – повна аморфізація поліетилену. Але треба відзначити, що для експлуатації поліолефінових виробів у натурних умовах механізм зміни властивостей полімеру тісно пов'язаний також і з утворенням ненасичених (вінільних, вініліденових, трансвініленових) та метильних груп (табл. 4).

Розвитку процесу старіння запобігають з'єднання, що реагують із активними центрами старіння й з порівняно стабільними проміжними продуктами, здатними генерувати при умовах, що змінилися, активні центри. Але для кінцевої стадії експлуатації в жорстких умовах окислювальної та термічної деструкції, поліолефіни, в основному,

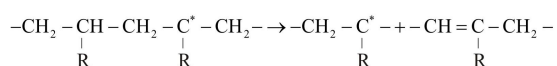
набувають нових синергетичних властивостей вторинних полімерів. Для отримання вторинного поліетилену за рахунок його синергетичних властивостей можна визначити механізм дії процесів зшивання пероксидами [12, 15], який полягає в наступному. Первинним актом є гемолітичний розрив перекису з утворенням вільних радикалів: $\text{ROOR} \longrightarrow 2\text{RO}^*$, ці радикали взаємодіють із воднем ланцюгів поліолефінів і утворюють макрорадикали:



Рекомбінація макрорадикалів веде до поперечної зшивки з утворенням вуглець-вуглецевого зв'язку:



Багаторазова рекомбінація макрорадикалів приводять до просторової зшивки. Разом з тим, макрорадикал, що утворився може почати ланцюг деструкції з утворенням фрагменту з подвійним зв'язком і радикальними фрагментами [11]



Це ускладнює характер процесу зшивки, у якому можуть взяти участь реакційно-здатні групи з подвійним зв'язком. Як відомо [11], вільні радикали мають різну активність. При розкладанні асиметричних перекисів типу $\text{RO-OR}'$ утворюються різні нестабільні радикали. В основному зшивку викликають більш стабільні радикали, що утворюються на другій стадії розкладання продуктів первинного розкладу перекису. Ефективність агента, що зшиває, визначається кількістю поперечних зв'язків, що утворюються в результаті розкладу однієї перекисної групи.

Можливе регулювання властивостей вторинного поліетилену шляхом добавки змачень і стабілізаторів, що приводить до збільшення плинності розплаву частково окисленого поліетилену, а також збільшенню його стійкості до старіння [11, 12]. При виборі змачення [11] звичайно враховується наступне: металеві мила, стеарати металів, мало сумісні з поліолефінами й діють як зовнішні змачення; довголанцюгові жирні кислоти, спирти й аміді, сумісні з полімерами, що мають полярні групи й, у цьому випадку, можуть служити внутрішніми змаченнями, але вони мало сумісні з первинними поліолефінами. Для вищевказаних процесів з використанням змачень необхідно збалансувати внутрішні й зовнішні ефекти, а також можливість розшаровування й забруднення встаткування. Важливо враховувати робочі області температур і тисків при переробці для того, щоб передбачити зсув меж сумісності й швидкість

міграції змачення. У літературі [11] описане застосування окису цинку в якості ефективної світло-стабілізуючої добавки до поліетилену низької щільності.

Спінювання для виробів з вторинного поліетилену, як і інших вторинних полімерів, здійснюється шляхом застосування хімічних пороутворювачів з синергетичними властивостями. Це речовини, які деструктують з газоутворенням у певному температурному інтервалі. Найчастіше пороутворювачі застосовуються для вільного спінювання при скиданні тиску. Іншим способом є фізичне спінювання, при якому в розплав полімеру під тиском подають газ або легколеткий розчинник, наприклад, фреон; при виході з області тиску газ, що розширюється, спінює полімер і утворює двофазну систему низької щільності. Застосування пороутворювачів – хімічне синергетичне спінювання зручніше за все при переробці пластмас шляхом пресування. Так можна одержати спінений вторинний поліетилен у вигляді плит. Фізичне спінювання найкраще сполучається з одержанням стрічки або стренг методом екструзії.

Синергетичні хімічні процеси відбуваються при гранулюванні вторинного поліетилену за допомогою додавання різновидів каталізаторів гідролізу складних ефірів, виявлених при наших дослідженнях (табл. 1 і 2). Автори припустили, що зшивка поліетилену й утворення просторово-зшитої гелфракції відбувається в результаті утворення складноефірних містків між ланцюгами. Відоме введення добавок у вторинні полімерні матеріали, спрямоване на регулювання реологічних і ряду експлуатаційних властивостей. Проведено дослідження з поліпшення властивостей вторинних поліолефінів за рахунок введення наповнювачів і спеціально підібраних добавок, що модифікують, і переробці отриманих матеріалів методом високошвидкісної екструзії в режимі стійкого пристінного ковзання

Залежність теплофізичних властивостей від строку експлуатації й молекулярних властивостей поліетилену можна описати наступними положеннями. До теплофізичних властивостей, які застосовуються під час математичного моделювання процесів переробки полімерів, відносять густину, теплопровідність, теплоємність і температуропровідність, а також лінійний та об'ємний коефіцієнти теплового розширення [1–15]. У загальному випадку теплофізичні властивості залежать від його структури, природи і параметрів компонентів, а іноді (особливо для вторинної сировини) і передісторії одержання або переробки як самих матеріалів, так і їх компонентів, які повною мірою врахувати під час аналітичного визначення цих властивостей важко або навіть неможливо [2, 8–15].

Наприклад, теплопровідність залежно від вмісту в них наповнювача у вигляді кулястих частинок визначають за залежністю [17]:

$$\lambda_{wpl} = \lambda_{pl} \left[1 + 3\varphi_n \left(1 + \frac{\varphi_n}{(1 - \varphi_n)/3 + \lambda_{pl}/(\lambda_n - \lambda_{pl})} \right) \right],$$

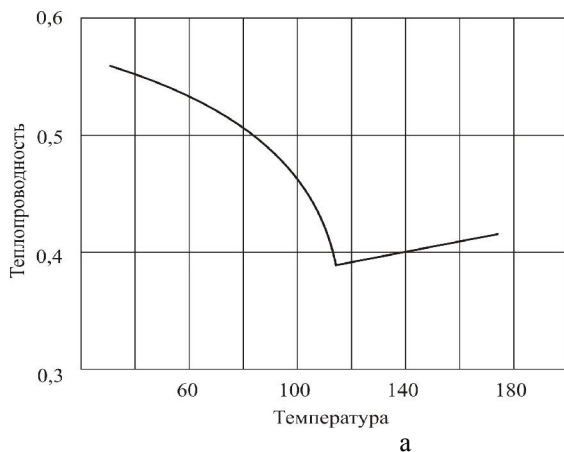
де λ_{wpl} , λ_{pl} і λ_n – відповідно теплопровідність термопластичного композитного матеріалу, полімеру і наповнювача; φ_n – об'ємна частка наповнювача.

У якості наповнювача для вторинних поліолефінів можна назвати гельфракцію – вона не переходить у стан текучості при умовах переробки полімерної частки ТПВ. Теплопровідність термопластичного композитного матеріалу з невпорядкованим розподілом компонентів можна визначити за формулою [11]

$$\lg \lambda_{wpl} = \sum_{i=1}^n (\varphi_i \lg \lambda_i), \text{ або } \lambda_{wpl} = \prod_{i=1}^n \lambda_i^{\varphi_i},$$

де λ_i – теплопровідність i -го компонента термопластичного композитного матеріалу.

Також для термопластичного композитного матеріалу з ізольованими включеннями запропонована залежність [11]



$$\frac{\lambda_{wpl} - \lambda_n}{\lambda_{pl} - \lambda_n} \left(\frac{\lambda_{pl}}{\lambda_{wpl}} \right)^{1/3} = 1 - \varphi_n,$$

Масову теплоємність термопластичного композитного матеріалу, який складається з n компонентів, можна визначити за формулою [81]

$$c_{wpl} = \sum_{i=1}^n \bar{x} c_i, \text{ де } \bar{x} c_i - \text{масова частка й масова}$$

теплоємність i -го компонента термопластичного композитного матеріалу. Температуропровідність термопластичного композитного матеріалу з хаотичним розташуванням компонентів, можна розрахувати за залежністю [81]

$$\alpha_{wpl} = \left[\sum_{i=1}^n \varphi_i / \sqrt{\alpha_i} \right],$$

α_i – температуропровідність i -го компонента термопластичного композитного матеріалу.

Експериментальні залежності коефіцієнта теплопровідності λ (рис. 2а) і коефіцієнта температуропроводності α (рис. 2б), так само як і теплоємності c_p (рис. 3) мають нелінійний характер.

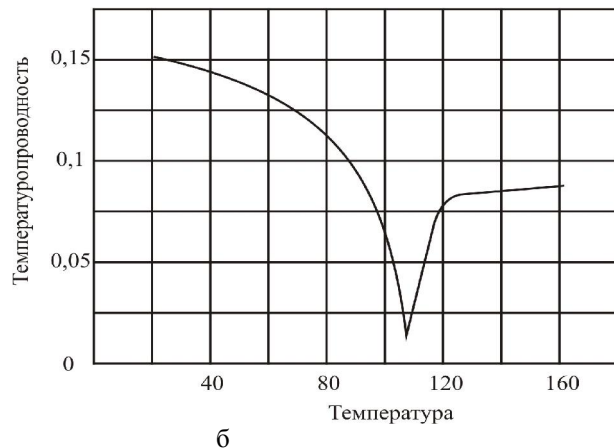


Рис. 2 – Залежність коефіцієнтів від температури для ПЕВП: а – теплопровідності; б – температуропроводності

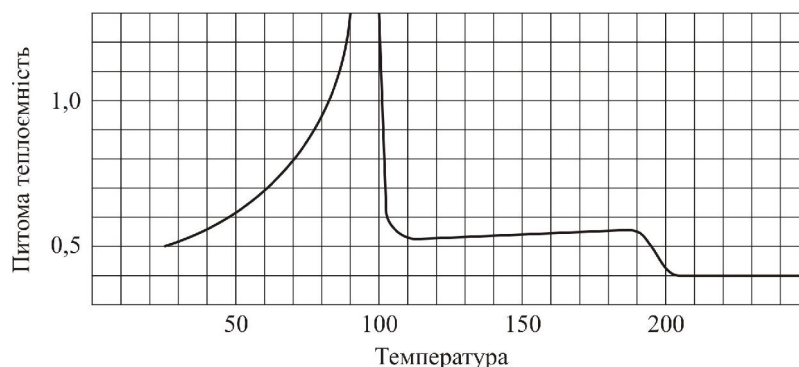


Рис. 3 – Залежність питомої теплоємності (c_p) від температури для ПЕВП

Різка зміна значень коефіцієнтів теплопровідності й температуропроводності при температурі фазового переходу пов'язана зі зміною

значень c_p у цій області, як це показано на рисунку 3. Розтягнута область переходу пов'язана з полідисперсністю полімеру й розходженнями в

здатності кристалізуватися для макромолекул різних довжин. Теорія синергетичного механізму утилізації-модифікації полімерної частки ТПВ представлена у проекті з умов виявленої нами спільної дії сукупності факторів для обраних науково-обґрунтованих моделей виробництва вторинних полімерних матеріалів. Для досягнення загальних цілей процесів утилізації-модифікації, використовували принципи, що ціле (вторинний полімер) представляє за властивостями щось більше, ніж сума його частин. Синергетика у даному дослідженні представлена як інноваційний науковий напрямок технології полімерних матеріалів, який сприяє дослідженню зв'язків між елементами структури (підсистеми), що утворюються в відкритих системах, завдяки інтенсивному (потоківому) обміну властивостями сировини, обраними речовини з синергетичними можливостями та механізмами взаємодії з навколишнім середовищем в нерівноважних умовах.

Висновки та перспективи подальшого розвитку даного напрямку. У результаті подовження роботи [1–13] за вищевказаними напрямками дослідження проблеми ідентифікації-класифікації та синергетичної утилізації-модифікації полімерної частки ТПВ відходів визначено, що поліолефіни за обсягами виробництва, займають одне з перших місць. Переробка поліолефінової частки ТПВ у вторинні полімери є найбільш перспективним напрямком, що дозволяє поряд з очищенням навколишнього середовища розширювати сировинну базу полімерних матеріалів. Таким чином, на підставі наведених даних можна зробити наступні висновки:

1. Проведені дослідження виявили основні механізми й кінетичні закономірності окислювання й деструкції поліетилену при експлуатації. При цьому утворюються кисневмісні угруповання, якісний і кількісний склад яких, а також переважне протікання процесів зшивки або деструкції залежать від виду й

умов енергетичних впливів на поліетилен.

2. Роботи, проведені різними авторами з вивчення окиснення плівкового поліетилену, не дають достатньої інформації про зміну його фізико-хімічної будови при експлуатації в натурних умовах, реальних механічних впливів і інших можливих змін.

3. Не встановлені критерії оцінки синергетичних властивостей вторинного поліетилену, отриманого з поліетиленової плівки, залежно від строків її експлуатації й змін хімічної й фізичної структури в процесі експлуатації.

4. Існуючі напрямки модифікації властивостей вторинного поліетилену недостатньо враховують синергетичні особливості зміни матеріалу в процесі експлуатації.

З огляду на вищевикладене, наша робота спрямована на: дослідження особливостей зміни хімічного складу й будови поліетилену в процесі його експлуатації в натурних умовах; виявлення критеріїв якісної й кількісної оцінки ступеня окислювання поліетилену й зв'язку їх із властивостями вторинного матеріалу; дослідження ефективності методів синергетичної утилізації-модифікації, що враховують хімічний склад вторинної поліетиленової сировини і його схильність до окислювання; вибір методів спрямованої синергетичної утилізації-модифікації вторинного поліетилену з урахуванням структурно-хімічних, фізико-механічних, реологічних, молекулярних та інших змін залежно від умов і строків експлуатації плівок. Досягнуті результати за деякими питаннями з теми інноваційних досліджень: освоєння нових технологій з організації, виконання та упровадження комплексного інноваційного проектування для забезпечення ідентифікації-класифікації та синергетичної утилізації-модифікації полімерної частки ТПВ.

Список літератури

- Бухкало С. І. Технології ресурсо- та енергозбереження для полімерної тари та пакування / *Ресурсо- та енергоощадні технології виробництва і пакування харчової продукції – основні засади її конкурентноздатності. Матеріали V міжн. спеціалізованої науково-практичної конференції*. 14 вересня 2016 р., Київ. К. НУХТ, 2016. С. 21–23.
- Бухкало С. И. Регулирование эффективности ресурсо- и энергосбережения на комплексных предприятиях по переработке отходов / Бухкало С.И., Гардер С.Е., Ольховская О.И. и др. // *Вісник НТУ «ХП»*. – Х.: НТУ «ХП». 2011. № 21. С. 72–80.
- Бухкало С. І. Моделі енергетичного міксу для утилізації полімерної частки ТПВ // *Вісник НТУ «ХП»*. – Х.: НТУ «ХП». 2016. № 19 (1191). С. 23–32.
- Бухкало С. И. Ресурсосберегающие технологии использования полимерных отходов. *Інтегровані технології та енергозбереження*. Х.: НТУ «ХП», 2001, № 2. С. 106–112.
- Бухкало С. И. Деякі властивості полімерних відходів у якості сировини для енерго- і ресурсозберігаючих процесів // *Інтегровані технології та енергозбереження*. Х.: НТУ «ХП». 2014. № 4. С. 29–33.
- Бухкало С. І. Структура потоків комплексного підприємства / *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXV міжн. н/практ. конф. MicroCAD-2017*, 17–19 травня 2017 // За ред. проф. Сокола Є.І. Ч.ІІІ, Х.: НТУ «ХП». С. 14.
- Бухкало С. І. Комплексна екологічно-інформаційна безпека проектів підприємства / *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXV міжн. н/практ. конф. MicroCAD-2017*, 17–19 травня 2017 // Ред. проф. Сокола Є.І. Ч.ІІІ, Х.: НТУ «ХП». С. 15.
- Бухкало С. И. Математическое моделирование процессов ресурсо- и энергосбережения для полиэтиленовых отходов / Бухкало С.И., Кукленко Д.В., Борхович А.А. и др. // *Вісник НТУ «ХП»*. Х.: НТУ «ХП». 2010. № 32. С. 117–122.

9. Бухкало С. І. Моделі енергетичного міксу для утилізації полімерної частки ТПВ // *Вісник НТУ «ХПІ»*. Х.: НТУ «ХПІ». 2016. № 19 (1191). С. 23–32.
10. Бухкало С. І. Деякі моделі процесів хімічного спінювання вторинного поліетилену // *Вісник НТУ «ХПІ»*. Х.: НТУ «ХПІ». 2017. № 18 (1240). С. 35–45.
11. Бухкало С. І. *Загальна технологія харчової промисловості: тестові завдання* (підручник з грифом МОНУ), Київ: Центр учбової літератури, 2014. 412 с.
12. Бухкало С. І., Іглін С. П. Деякі моделі дослідження структурно-хімічних змін при експлуатації полімерних виробів. *Інтегровані технології та енергозбереження*. Х.: НТУ «ХПІ», 2016. № 3. С. 52–57.
13. Бухкало С. І. і др. Математическое моделирование как инструмент модификации отходов полимеров. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2010, вип. 32. С. 52–59.
14. Бухкало С. І. К вопросу энергосбережения процесса агломерирования полимерной упаковки. *Інтегровані технології та енергозбереження*. Х.: НТУ «ХПІ», 2005, № 2. С. 29–33.
15. Бухкало С. І. Синергетичні процеси утилізації-модифікації полімерної частки ТПВ. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Х.: НТУ «ХПІ». 2017. № 41 (1263). С. 17–27.
16. *Вторичная переработка пластмасс* / Ф. Ла Мантия (ред.); пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2007. 400 с.
17. Мікульонюк І. О. *Переробка вторинної сировини екструзією*: монографія / І. О. Мікульонюк, Л. Б. Радченко. К.: ІВЦ «Видавництво Політехніка», 2006. 184 с.
18. Липатов Ю. С. *Теплофизические и реологические характеристики полимеров*. К.: Наукова думка, 1977. 244 с.
- Integrovanі tehnologії ta energozberezhennja. Kharkov, NTU "KhPI". 2014. № 4, pp. 29–33.
6. Buhkalo S. I. Struktura potokiv kompleksnogo pidpriemstva / *Informacijni tehnologії: nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja: tezi dopovidej HHV mizhn. n/prakt. konf. MicroCAD-2017*, 17-19 travnja 2017. // Za red. prof. Sokola Є.І. Ch.III, – Kharkov, NTU "KhPI", pp. 14.
7. Buhkalo S. I. Kompleksna ekologichno-informacijna bezpeka proektiv pidpriemstva / *Informacijni tehnologії: nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja: tezi dopovidej HHV mizhn. n/prakt. konf. MicroCAD-2017*, 17-19 travnja 2017 // Red. prof. Sokola Є.І. Ch.III, Kharkov, NTU "KhPI", pp. 15.
8. Buhkalo S. I. Matematicheskoe modelirovanie processov resurso- i jenergosberezenija dlja polietilenovyh othodov / Buhkalo S.I., Kuklenko D.V., Borhovich A.A. i dr. // *Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]*. Kharkov, NTU "KhPI" Publ. 2010. № 32, pp. 117–122.
9. Buhkalo S. I. Modeli energetichnogo miksu dlja utilizacії polimernoї chastki TPV // *Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]*. Kharkov, NTU "KhPI" Publ. 2016. № 19 (1191), pp. 23–32.
10. Buhkalo S. I. Dejaki modeli procesiv himichnogo spinjuvannja vtorinnogo polietilenu // *Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]*. Kharkov, NTU "KhPI". 2017. № 18 (1240), pp. 35–45.
11. Buhkalo S. I. *Zagal'na tehnologija harchovoi promislovosti: testovi zavdannja* (pidruchnik z grifom МОНУ), Київ: Centr uchbovoi literaturi, 2014. 456 p.
12. Buhkalo S. I., Iglin S. P. Dejaki modeli doslidzhennja strukturno-himichnih zmin pri ekspluatacії polimernih virobiv. *Integrovanі tehnologії ta energozberezhennja*. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2016. № 3, pp. 52–57.
10. Buhkalo S.I. i dr. Matematicheskoe modelirovanie kak instrument modifikacії othodov polimerov. *Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]*. Kharkov, NTU "KhPI" Publ. 2010. Vup. 32, pp. 52–59.
11. Buhkalo S. I. K vo-prosu jenergosberezenija processa aglomerirovanija polimernoї upakovki. *Integrovanі tehnologії ta energozberezhennja*. Kharkov, NTU "KhPI". 2005, № 2, pp. 29–33.
12. Buhkalo S. I. Udoskonaljuvannja metodiv ocinki znan' studentiv vishnih navchal'nih zakladiv. *Visnyk NTU «HPI»*. Kharkiv: NTU «KhPI». 2014. № 16, pp. 3–11.
13. Buhkalo S. I. Sinergetichni procesi utilizacії-modifikacії polimernoї chastki TPV. *Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]*. Kharkov, NTU "KhPI" Publ. 2017. № 41 (1263). pp. 17–27.
14. *Vtorichnaja pererabotka plastmass* / F. La Mantija (red.); per. s angl. pod red. G. E. Zaikova. SPb.: Professija, 2007. 400 p.
15. Mikul'onok I. O. *Pererobka vtorinnoi sirovini ekstruzieju*: monografija / I. O. Mikul'onok, L. B. Radchenko. – K.: IVC «Vidavnictvo Politehnika», 2006. 184 p.
16. Lipatov Ju. S. *Teplofizicheskie i reologicheskie harakteristiki polimerov*. K.: Naukova dumka, 1977. 244 p.

Надійшла (received) 23.05.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Бухкало Світлана Іванівна (Бухкало Светлана Ивановна, Buhkalo Svetlana Ivanovna) – кандидат технічних наук, професор кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1389-6921>; e-mail: bis.khr@gmail.com